№ 10. dn. 25 lipca 1913 r. Rok II.

PRZEGLĄD CHEMICZNO-TECHNICZNY

CZASOPISMO POSWIĘCONE SPRAWOM PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I HANDLU PRZETWORAMI CHEMICZNYMI.

Wychodzi w Warszawie pod redakcją D-ra St. Weila, ze współudziałem D-ra A. J. Goldsobla i D-ra St. Tarczyńskiego.
Działem kolorystyki i farbiarstwa kierują pp.: prof. Dr. Karol Dziewoński z Krakowa i inż. Karol Raczkowski z Oberlangenbielau.

Sole potasowe z krzemianów.

Głównem źródłem przemysłu potasowego są pokłady stasfurckie, zapewniające Niemcom w tym dziale produkcyi prawie niepodzielne panowanie na rynku wszechświatowym. O rozmiarach i wzroście produkcyi soli potasowych stasfurckich świadczy zestawienie ogólnej wytwórczości i jej wartości w latach 1896 i 1910.

Produktu kopalnego wydobyto:	ogólna ilość w tysiącach ton		ogólna wartość w tysiącach marek	
	1896	*1910*	*1896*	*1910*
kainitu	877,9	4250	13299	53412
innych soli K	902,7	4062	11857	37958
z roztworów soli otrzymano:				
chlorku potasu	174,5	742	22874	72988
siarczanu potasu	19,7	84,6	3254	12562
siarcz. potasu i magnezu ($K_2SO_4MgSO_4$)	4,6	37,5	344	2807

Wobec powyższych liczb nadzwyczaj nikłą wydać się musi nasza wytwórczość soli potasowych z Galicyi, gdzie w r. 1893 wydobyto 4000 ton. w 1900—13500 t., w 1909—1400 ton kainitu. Saliny w Kałuszu posiadają jeszcze inne minerały potasowe, jak sylwin i karnalit, ale ostatnie nie mają tego znaczenia, co kainit.

Obok produkcyi soli potasowych z salin przemysł potasowy korzysta jeszcze z soli, zawartych w popiele roślin lądowych, w melasie, tłuszczu z wełny, jednak zasób soli potasowych, zdobywanych na tych drogach, w porównaniu z wytwórczością salin, jest bardzo szczupły i nie wpływa na koniunktury handlowe rynku, osobliwie kiedy chodzi o sole potasowe, jako o nawóz sztuczny. W tym przypadku monopol niemiecki pozostaje niezachwiany, czego przykład świeży mamy w wojnie spożywców amerykańskich z syndykatem producentów niemieckich soli potasowych. Wojna ta zakończyła się zwycięztwem syndykatu. spożywcy amerykańscy ponieśli strat 125 milionów franków.

Oddawna rozpoczęto poszukiwania, zmierzające do wynalezienia nowych źródeł dla soli potasowych. Jeszcze podczas wojny krymskiej zwrócono uwagę na eksploatacyę salin morskich w Francyi południowej, a następnie podjęto myśl otrzymywania soli potasowych rozpuszczalnych w ortoklazu. Na ówczas przemysł stasfurcki w sensie dzisiejszym nie istniał i pobudką poszukiwań był „głód saletry potasowej", odczuwany przez fabryki prochu. Dzisiaj panuje powszechny głód potasowy przedewszystkiem w gospodarce nawozowej i obecne usiłowania znalezienia nowych źródeł soli potasowych mają na względzie przedewszystkiem zaspokojenie tej potrzeby.

W tych poszukiwaniach nowych źródeł potasu pierwsze miejsce zajmuje Ameryka. Na ostatnim kongresie chemii stosowanej w New-Yorku Allertan S. Cushman [1]) i George W. Coggeshall przedstawili referat, omawiający stan dawnych i obecnych usiłowań pod tym względem. Korzystam z materjału, zawartego w tym referacie, dla zapoznania czytelników „Przeglądu" z próbami otrzymywania soli potasowych z krzemianów.

Z krzemianów naturalnych w większej ilości zawierają potas w pierwszym rzędzie ortoklaz, $K_2Al_2Si_6O_{16}$, z 16,9% tlenku potasu i leucyt, $K_2Al_2Si_4O_{12}$, z 21,5% K_2O, Ostatni ma pewne znaczenie wogóle dla historyi potasu; w nim po raz pierwszy Klaproth odkrył potas, jako składnik ciała mineralnego; przedtem sądzono, że ten pierwiastek występuje tylko w popiele roślin. Leucyt był również przedmiotem wielokrotnych doświadczeń Lemberga, który na nim badał zdolność wymiany zawartego w tym minerale potasu na sód.

Czy badania Lemberga miały jaki wpływ na pomysły otrzymywania soli potasowych z krzemianów, wyraźnych wskazówek brak. Lemberg traktował leucyt, drobno sproszkowany, roztworem soli kuchennej w temp. 190° i po 18 godzinach konstatował wymianę potasu na sód; tak samo odbywała się reakcya z roztworem sody. Różne patenty, jak to się okaże później, przeprowadzają reakcyę wymiany w temperaturze czerwonego żaru, lub pod znacznem ciśnieniem 16—25 atmosfer, a wogóle liczne metody otrzymywania soli potasowych rozpuszczalnych można połączyć w sześć grup. Do pierwszej należą sposoby, niejako naśladujące proces rozkładu krzemianów w przyrodzie. Wiadomo, że pod wpływem wilgoci i wogóle czynników atmosferycznych włączając do nich kwas węglowy felszpaty (skalenie) ulegają powolnej przemianie, kaolinizują się. Ogromne masy granitu, felszpatów przekształcają się na ławice kaolinu i gliny, a związki potasowe zostają unoszone na sąsiednie doliny. Właśnie tej okoliczności zawdzięczają poniekąd swą żyzność doliny, zamknięte wśród ścian granitowych.

Niektóre projekty fabrykacyi soli potasowych z krze-

[1]) Moniteur Scientifique, 1913, zeszyt 857.

mianów, w istocie swej niejako kopiując proces naturalny kaolinizacyi, dążą do przyśpieszenia jego przez stosowanie znacznego ciśnienia, lub wyższej temperatury. Patent amerykański № 772226 Blackmore'a z 1904 r. proponuje działać na ciasto z minerału sproszkowanego gazem kwasu węglowego pod ciśnieniem 500 funtów, przyczem działanie należy przerywać na kilka godzin i wznawiać kilkakrotnie; ma to prowadzić do węglanu potasu. Ten sam wynalazca jeszcze wcześniej, bo w 1804 r., w patencie 513001 zabezpieczył pomysł otrzymywania chlorku potasu działaniem wapna, chlorku wapnia i pary wodnej.

Celem przyśpieszenia naturalnego procesu rozkładu felsfatów Coates w patencie № 947795 z 1910 r. radzi dodawać pewnych bakteryi, [2]) a Carfenter w patencie № 959841 z tegoż roku stosuje jedynie wysoką temperaturę i raptowne oziębianie w wodzie, przez co felsfat staje się podobno bezpostaciowym i podatniejszym dla asymilacyi przez rośliny.

Żaden z pomysłów wymienionych nie przekroczył granicy projektów.

Taki sam los spotkał sposoby, proponujące postępowanie na drodze mokrej. Patenty francuski № 344246 i 13875 Levi'ego z r. 1904. również francuski 351338 Pivy z 1905 r. i amerykańskie Swayze'go z 1907 roku № 862676 i Gibbs'a № 910662 z r. 1909 podają metody traktowania leucytu za pomocą roztworów alkaliów lub ziem alkalicznych pod ciśnieniem z różnemi nieistotnemi zmianami. Gibbs w innym patencie amerykańskim № 772612 i 772657 zaleca stosowanie najpierw kwasu fluorowodorowego, a następnie siarkowego, a znów Cushman (pat. am. 851922 z 1907 r.) po dodaniu kwasu fluorowodorowego elektrolizuje mieszaninę w komorach drewnianych z diafragmą z drzewa; glinka i potaż mają przechodzić do komory anodowej. Ten proces, chociaż teoretycznie możliwy, nie może zdobyć praktycznego zastosowania przedewszystkiem z powodu drożyzny kwasu fluorowodorowego.

Trzecia grupa obejmuje metody, oparte na lotności soli potasowej. Wspomniany Swayze (patent am. 789074 z 1905 r.) ogrzewa felsfat z gipsem i węglem i proponuje zbierać potas w postaci siarczanu. Spencer i Eckel (pat. am. 912266 z 1909 r.) wypalają cement z mieszaniny krzemianu żelaza, zawierającego potas, z wapniakiem i topiącemi się krzemianami, piaskiem w odpowiednich piecach obrotowych na szkliwo. Otrzymuje się w ten sposób cement portlandzki; jednocześnie potaż zbiera się w komorze kondensacyjnej i w gazach wydzielających się. Eckel w jednym z swych późniejszych patentów (№ 11011172 z 1911 r.) radzi ogrzewać do temperatury nie wyżej 900°, nie dopuszczając do zeszkliwania, a w innym znów (№ 11011173 z r. 1911) proponuje stapiać mieszaninę piasku, wapna i węgla, natomiast wyklucza żelazo i żużle; zbiera potaż w gazach uchodzących.

Niektóre z procesów omawianych były przeprowadzane i na większą skalę. Wydzielanie potasu okazało się rzeczą możliwą, ale natrafiono na trudności przy zbieraniu soli w gazach.

Do grupy czwartej należy najdawniejsza propozycya zużytkowania felsfatu do przerobu na sole potasowe; datuje się ona od 1856 r., a polega na tem, że Bickel (pat. am. 16111) ogrzewał do żaru czerwonego mieszaninę skalenia, wapna, fosforanu mineralnego lub guana. Ale tak ta propozycya, jak i daleko późniejsza z r. 1905, z jaką wystąpiło Società Romana Solfati (pat. franc 352275), a mianowicie ogrzewania leucytu z węglanem, wodorotlenkiem lub azotanem sodu i przepuszczania przez masę ogrzaną pary wodnej, nie zdobyły uznania w fabryce. Więcej szans, jak się zdaje, mogą mieć dwie ostatnie kategorye metod, z których jedne dążą do otrzymania chlorków, drugie—siarczanów potasu.

Rhodin w patencie am. 641406 z 1900 r. w Journal of the Society of the Chemical Industry, XX z 1901 r. proponuje wypalać skaleń z wapnem i solą kuchenną; Mac Kee podaje pomysł (pat. am. 866011 z 1907) ogrzewanie łyszczyka z wapnem, z solą kuchenną i węglem; wreszcie Cushman (pat. am. 987436 z 1911 r.) miesza felspat z wapnem, z solami kwasów, które zdolne są rozkładać krzemiany, i ogrzewa w odpowiedniej temperaturze, aby otrzymać chlorek potasu. Sposób Cushmana został poddany szczegółowym badaniom, nad któremi później zastanowimy się dłużej.

By otrzymać siarczan potasu Thompson (pat. am. 995105 z 1911) ogrzewa do czerwoności mieszaninę skalenia z kwaśnym siarczanem sodu i chlorkiem jego. Podług tego eksperymentatora najpierw tworzy się chlorek potasu, a ten dopiero następnie przetwarza się na siarczan. O ile nie stanie na przeszkodzie brak kwaśnego siarczanu sodu w dostatecznej ilości, proces Thompsona może z czasem zyskać doniosłe znaczenie techniczne. Hart (pat. am. 997671 z 1911 r.) zaleca stapiać felspat ze związkami barowymi i węglem, mieszaninę po ostygnięciu sproszkować i wytrawiać kwasem siarkowym; ma się wówczas otrzymywać ałun potasowy i mieszaninę siarczanu baru z krzemionką, którą można używać jako farbę. Zbyt wysoka temperatura stapiania, około 1500°, wywołuje znaczne straty potasu

Waldman (pat. am. 847856 z 1907 r.) zaproponował ogrzewanie lefidolitu, $KLiAl_2Si_3O_9F_2$ z 12.8% K_2O, z siarczanem, a następnie traktowanie jeszcze kwasem siarkowym; w ten sposób można otrzymać siarczan potasu i litu.

Z tego dość długiego szeregu propozycyi prawdopodobnie najwięcej szans mają sposoby przyrządzania soli potasowych na drodze suchej, z tych znowu te, które nie prowadzą do stapiania masy reagującej. Temperatura nie powinna dochodzić aż do tego stopnia, żeby sole potasowe ulatniały się, ponieważ kondensacya ich nie jest rzeczą łatwą i straty bywają znaczne.

Zdaniem Allestone S. Cushmana i G. W. Coggeshalla najlepsze rozwiązanie zagadnienia, zajmującego tutaj nas, podają patenty am. 987436 i 987554. Pierwszy patent Cushmana uwzględnia w znacznym stopniu warunki handlowe (taniość materyału fabrykacyjnego), drugi Coggeshalla—metodę przygotowania materyału przed wypalaniem. 100 części sproszkowanego skalenia potasowego miesza się z 20 cz. wapna, i 10—20 częściami soli kuchennej, mieszanina idzie do bębna o średnicy trzech stóp, gdzie tworzy warstwę grubości ½ cala. Na taką warstwę mieszaniny z seryi małych rurek ścieka stężony roztwór chlorku wapniowego. Ostatni daje z wapnem rodzaj cementu dzięki wytwarzaniu się tlenochlorku wapnia i znaczna część masy skupia się w bryłki. Bęben wykonywa obrót, masa dostaje się w sito, na którym bryłki oddzielają się od proszku drobnego; ten znów wraca do bębna, a bryłki przesłane zostają do pieca obrotowego, jak do wypalania cementu, przechodzą stopniowo wszystkie stadya najgorętsze pieca, nie zmieniając wyglądu, ani wielkości.

Potas, zawarty w masie przerabianej, przechodzi w chlorek; straty wskutek ulatniania się nieznaczne. Bryłki po wypaleniu mają barwę blado-żółtą z powodu

[2]) Por. K. Bassalik „O rozkładzie krzemianów pod wpływem czynników biologicznych, głównie zaś bakteryi". Chemik Polski 1913, zeszyt 7—11.

nieznacznej domieszki związków żelaza, pochodzących z węgla, stosowanego do ogrzewania pieca. Produkt zmielony, który zawiera oprócz chlorku potasu pokaźne ilości wolnego wapna, był stosowany wprost do prób nawożenia; nie wyodosobniano zeń rozpuszczalnego chlorku potasu.

Wykonywano próby fabrykacyi na szerszą skalę z felspatami różnego pochodzenia. Przygotowane były partye po 385 ton, każda została zanalizowana osobno. Najbogatsza próba zawierała 11,3% K_2O i 2% Na_2O, najuboższa— 6% K_2O i 3% Na_2O. Partya, której przeróbka będzie niżej omawiana nieco szczegółowiej, miała 10% K_2O. Wapno, użyte do przerobu zawierało 90% CaO i 5.6% MgO, sól kuchenna—98% NaCl, chlorek wapnia, produkt odpadkowy w procesie Solvay'a,— 75% $CaCl_2$ i 25% wody. Wszystkie wymienione artykuły są dość dostępne w większej ilości po względnie nizkiej cenie. Skaleń, wapno i sól zostały najpierw zmielone i wysuszone każde oddzielnie. To przedwstępne zmielenie dało dla skalenia 35% na sicie o 100 oczkach, dla wapna—17%. Oznaczono ciężar metra sześciennego każdej substancyi i następnie już w odpowiednich beczkach przesyłano każdego materyału żądaną ilość do aparatu mielącego dla przygotowania mieszaniny. Mieszanina posiadała stopień zmielenia bardzo znaczny, gdyż 97—99,5% przechodziło przez sito o 100 oczkach. Roztwór chlorku wapnia przyrządzono przez rozpuszczenia wzmiankowanego chlorku w takiej ilości wody, by uzyskać stężenie 42%. Przepompowywano go do specyalnego basenu, zkąd ściekał kroplami na mieszaninę, przygotowaną jak wyżej; z mieszanin tworzyły się bryłki, które na sicie oddzielały się od proszku. Dopływ roztworu chlorku wapnia był w ten sposób miarkowany, by na 100 cz. skalenia przypadało 20 cz. chlorku. Niepodobna stosować chlorku wapnia bezwodnego, gdyż jest on za drogi, i z powodu znacznej hygroskopijności nie można łatwo go proszkować na szerszą skalę.

Samo przyrządzenie suchej mieszaniny nastręcza różne trudności. Kiedy idzie o reakcyę między minerałami i topnikiem w wyższej temperaturze, ponieważ reakcya odbywa się na powierzchni, w miejscach zetknięcia się minerału z cząstkami topnika, doniosłe znaczenie ma stopień sproszkowania ciał reagujących. Im zmielenie jest dalej posunięte, im więcej cząstek ma możność stykania się, tym powierzchnia działania większa i reakcya wydajniejsza. Ale istnieje granica rozdrobnienia; zbytnia miałkość ziarna wykazuje pewne ujemne własności: ziarenka są jakby otoczone warstwą powietrza, która utrudnia reakcyę.

Praktyka przekonała, że najdostatniej reakcya przebiega, kiedy substancya przechodzi przez sito o 100 oczkach. Wreszcie stosowanie roztworu chlorku wapnia przeciwdziała najlepiej powyższej niedogodności.

Potrzebna ilość chlorku wapnia zależy od zawartości w felspacie potasu i sodu, gdyż i ostatni ulega przemianie. Skaleń, posiadający 10% K_2O i 2% Na_2O, wymaga teoretycznie 15,5% $CaCl_2$. W doświadczeniach omawianych stosowano chlorek wapnia w nadmiarze; 20% ogólnej ilości wapna dodawanego pozostawała bez zmiany. Ponieważ obecność wapna w nawozie nieraz bywa nawet pożądana, przeto wzmiankowany nadmiar nie stanowi szkopułu w stosowaniu produktu, tak przygotowanego. Dodatek soli kuchennej wpływa korzystnie na wynik reakcyi. Bez chlorku sodu wydajność potasu rozpuszczalnego stanowiło 47.5% ogólnej zawartości w felsfacie; dodatek 10% podnosi ją do 64%, ale wobec strat z powodu ulatniania się, redukowała się do 55%, wreszcie dodatek 20% chlorku sodowego do 69,2%. Wogóle sól kuchenna ułatwia proces wypalania.

Samo wypalanie uskuteczniano w piecu obrotowym dawnego systemu, używanym do wypalania cementu. Piec miał 45 stop długości, średnica otworu w górnej części, przez który wprowadzano mieszaninę, miała 4 stopy, w dolnej—6 stóp; okres obrotu $2^1/_2$ minuty. Piec okazał się za krótki; po kilku próbach ustalono czas wypalania na $2^1/_2$ godziny. Temperatura gazów, uchodzących z pieca wynosiła 13.70°; stosowano węgiel bitumiczny dobrze miałki, wprowadzany z powietrzem ściśnionem. Zbyt wysokie ciepło spowodowywalo straty potasu, którego nie można było z racyi lotności zatrzymać w piecu. Dłuższy piec pozwoliłby na lepsze wyzyskanie ciepła i zabezpieczyłby od ulatniania.

Proces, odbywający się w piecu, zaczyna się od ulatniania się wody; stopniowo mieszanina zbliża się do pasa coraz większego gorąca, wreszcie osiąga temperaturę, w której zaczyna topić się chlorek wapnia i sodu. Nie udało się skonstatować, czy topi się sam chlorek wapnia, czy też i tlenochlorek; niektóre wyniki badania przemawiają raczej za tlenochlorkiem, niż czystym chlorkiem. Sól kuchenna stapiana wiąże różne cząstki i niejako daje możność energicznego atakowania krzemianów, przyczem zwykle ulatnia się do 2% Na_2O.

Zobrazowana wyżej przeróbka krzemianów potasowych na drodze suchej przypomina żywo fabrykacyę cementu. Mamy w jednym i w drugim przypadku najpierw analogiczne przygotowywanie odpowiedniej mieszaniny surowych materyałów, następnie wypalanie w piecu obrotowym.

Produkt wypalany miele się, zanim wyjdzie z koła fabrykacyi. Koszty produkcyi w obydwóch przypadkach są prawie jednakie. Wprawdzie materyał surowy jest droższy przy przerobie skalenia, niż przy fabrykacyi cementu, ale za to mniejsze są koszty wypalania (potrzebna niższa temperatura) i mielenie. Produkt ostateczny jest miększy i nie wymaga takiej dokładności sproszkowania; więc nawet przeróbka krzemianów na sole potasowe obejść się może taniej, jeśli pod dostatkiem mamy felspatu, jak np. w Stanach Zjednoczonych Am. Półn.

Koszty wzrastają znacznie, kiedy chcemy mieć sole potasowe, rozpuszczalne w wodzie, wyodosobnione z produktu wypalonego; ale, poprzestając na ostatniem stadyum przerobu krzemianów, mamy do rozwiązania jedynie kwestyę przydatności produktu jako nawozu.

J. Harabaszewski.

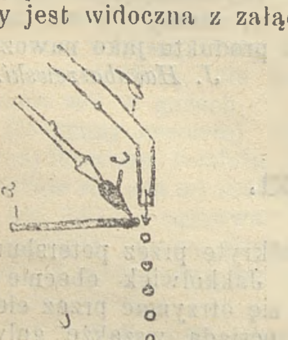
O powlekaniu metalami metodą Schoopa.

Najstarsze metody powlekania przedmiotów metalami polegają na bezpośredniem nakładaniu na powlekany przedmiot cieniutkich warstw metalicznych lub na natapianiu metalu na jego powierzchni. Metody te pozwalają na stosowanie tylko metali plastycznych lub też łatwo topliwych. Szersze zastosowanie posiadają metody galwanoplastyczne, odkryte przez petersburskiego fizyka Jacobi'ego (1836). Jakkolwiek obecnie prawie wszystkie metale dają się otrzymać przez elektrolizę w stanie metalicznym, posiada wszakże galwanoplastyka niemało braków. W pierwszej linii do stron ujemnych galwanoplastyki należy ta okoliczność, że

trzeba bezustannie mieć baczenie na siłę i napięcie prądu elektrycznego; drobne uchybienia w tym kierunku powodują zazwyczaj złe rezultaty. Następnie, stosowanie elektrolizy w technice wymaga sporządzania wielkich kąpieli i przygotowania odpowiednio wielkich ilości cieczy. Nakoniec, powierzchnie nie metaliczne muszą być uprzednio pokryte warstwą przewodzącą, co związane jest z wielkiemi nieraz trudnościami. Nic więc dziwnego, że galwanoplastyka, choć zajęła w ostatnich latach pierwsze miejsce w technice powlekania metalami, nie mogła zadowolnić wymagań techniki współczesnej i pobudzała wynalazców do dalszych poszukiwań. Nowe drogi w tym kierunku utorował anglik Sherard Cowper-Coles. Odkrył on całkiem odmienny sposób powlekania przedmiotów metalami. System ten polegał na tem, że przedmioty powlekane umieszczano w dużych kotłach, w których poddawano sublimacyi cynk. Pary cynku kondensowały się na powierzchni tych przedmiotów i tworzyły dobrze przylegającą i równomiernie rozmieszczoną warstwę metaliczną. Metoda ta jednak może być stosowaną tylko wtedy, gdy metal sublimuje w dostatecznie niskiej temperaturze; poza cynkiem nie znalazła ona większego zastosowania.

W ostatnich latach pojawiła się nowa metoda powlekania metalami, wolna od braków metod poprzednich i o daleko szerszym zakresie stosowalności. Wynalazcą tej dziś ogólnie podziwianej metody jest inżynier zuryski M. M. Schoop. Metoda owa polega na tem, że jakikolwiek metal w stanie nadzwyczaj doskonałego rozdrobnienia zostaje pod postacią mgły natryskiwany na dowolne powierzchnie, na których osiada tworząc ciągłą, jednorodną, nadzwyczaj mocną silnie przylegającą warstwę metaliczną.

Odkrycie swe Schoop zawdzięcza przypadkowej obserwacyi. Zauważył on mianowicie, przypatrując się ścianie, w której stronę w strzelnicy skierowywano pociski, że kule, które obok siebie padały, płaszcząc się stykały się z sobą w ten sposób, że nie można już było rozróżnić miejsca ich zetknięcia. Widać stąd było, że kule, uderzając o ścianę, ulegają, wskutek wytworzonego z energii ruchu ciepła, stopieniu. Jeśli więc wyrzucić cały szereg takich kul w kierunku jakiegokolwiek ciała, to ciało ulegnie oblepieniu, pokryciu ciągłą warstwą metalu, z którego kule te są zrobione. Schoop postanowił znaleźć użytek techniczny ze swego spostrzeżenia. Zdając sobie sprawę, że zaobserwowane zjawisko stapiania się dwóch kul, w pierwszej linii zależne jest od ich energii kinetycznej, Schoop skierował pierwsze swe starania w stronę nadawania metalowi ciekłemu lub proszkowi metalicznemu bardzo szybkiego ruchu. Powleczenie przedmiotu metalem następowało już samo przez się, gdy stopiony metal krzepł na jego powierzchni. Powoli udało się Schoopowi opracować nową metodę powlekania metalami. Idea przewodnia jego metody jest widoczna z załączonego rysunku. Drut metalowy *a* ulega stopieniu przez płomień *c*. Kropelki metalu zostają porwane przez silny prąd gazu wypływającego z *d* w kierunku przedmiotu powlekanego *e*. Na drodze do *e* metal zachowuje stan płynny lub też powierzchownie zastyga; uderzając o *e* rozgrzewa się, pławi i ulega stopieniu z sąsiednią cząsteczką, tworząc w ten sposób nieprzerwaną mocną pokrywę z metalu.



W powstawaniu tej nieprzerwanej, ciągłej warstwy metalicznej leży zasadnicza różnica metody Schoopa od poprzedniej Sherarda Cowper-Colesa, gdzie pojedyncze cząsteczki metalu zachowują swą odrębność zczepione jeno przez kohezję.

Pierwsze aparaty, skonstruowane przez Schoopa budową swą przypominają zwykłe przyrządy inhalacyjne. Stopiony metal znajduje się w kociołku, z którego zostaje wydmuchany i rozproszony przy pomocy silnego strumienia gazu. Wytwarza się mgła metaliczna która opada na powlekany przedmiot i pokrywa go warstwą metalu dowolnej grubości. Później okazało się, że można ominąć uprzednie stapianie metalu w kociołku—wystarcza jeśli metal jest dostatecznie sproszkowany; wyrzucony przez strumień gazu metal ulega stopieniu na powierzchni powlekanej. Ostatnio, Schoop uprościł swą metodę tak dalece, że i kociołek, w którym się rozproszony proszek metaliczny znajdował, okazał się zbyteczny. Cały aparat wielkością swą nie przewyższa zwykłego browninga, którego i swym wyglądem przypomina. Nie miejsce tu opisywać szczegółowo konstrukcyi, zresztą dosyć prostej, tego nowego aparatu. Różni się on od poprzednich zasadniczo tym, że metal służący do powlekania znajduje się w nim nawinięty na spuli w formie cienkiego drutu. Koniec drutu przechodzi przez wązki cylindryczny otwór odpowiadający lufie browninga. Otwór ten otoczony jest dwoma koncentrycznymi kanałami; jednym z nich uchodzi gaz, doprowadzany do aparatu z naczyń o dużem ciśnieniu; rozpyla on stopiony metal; drugim uchodzi gaz, który służy do stopienia drutu u ujścia lufy. Drucik zostaje automatycznie przez gaz pierwszy, w miarę rozproszenia, ze spuli odwijany. Przy pomocy takiego aparatu dają się rozproszyć nietylko metale pospolite, lecz i spławy, przedewszystkiem zaś nawet bardzo trudno topliwe metale, jak platyna itp. Aparat Schoopa pozwala również na otrzymywanie pokrywy metalicznej ze spławu metalów, które przed rozpyleniem były oddzielone. Można również otrzymywać warstwy tlenków metalów, naprz. tlenków ołowiu, ważnych w technice akumulatorów, nakoniec, można otrzymywać dzięki odpowiedniej regulacyi procesu całkiem nowe połączenia chemiczne. Metale w ten sposób powleczone, odznaczają się większą twardością, wskutek tego, że każda cząstka metalu zostaje przez następne ubita. Jeżeli naprz. twardość cynku lanego wynosi 9,5, to także cynku natryskanego metodą Schoopa wyniesie 14,2. Powłoki przylegają niezmiernie mocno; przenikają one w pory ciała powlekanego, oddając z niebywałą dotąd ścisłością wszystkie nierówności jego powierzchni.

Zastosowanie powlekania metalami metodą Schoopa są niezmiernie rozległe. Pomijając, że każdy metal lub spław znajdzie tu swe zastosowanie, również i każda powierzchnia może być, bez wszelkich uprzednich obróbek, powleczona. W pierwszej linii — co na pierwszy rzut oka wyda się nieprawdopodobnem: łatwo zapalne przedmioty, a więc drzewo, papier, celuloid i inne podobne. Niezapalność tych łatwo palnych przedmiotów przy zetknięciu z ciekłym metalem należy przypisać tej okoliczności, że razem ze stopionemi cząsteczkami metalu z ujścia lufy aparatu do rozpylania ulata i silnie skomprymowany gaz; gaz ten ulega na zewnątrz aparatu gwałtownej ekspansyi, wskutek czego raptownie się ochładza, oziębiając jednocześnie bardzo znacznie i stopiony metal; już ochłodzony metal dobiega, być może w stanie wciąż jeszcze płynnym przechłodzonym, do przedmiotu powlekanego, a wytworzone przez utratę energii ruchu ciepło wystarcza do stopienia tworzącej

się powłoki, która zaś, dzięki dobremu przewodnictwu cieplnemu metalów, szybko w dalszym ciągu się ochładza. Następnie posiada metoda Schoopa, doniosłą wartość dla niektórych gałęzi wytwórczości technicznej. A więc, w przemyśle chemicznym przy fabrykacyi i stosowaniu kwasów, można przez powleczenie odpowiednim metalem zwykłych naczyń żelaznych lub innych otrzymać naczynia, które w zupełności zastąpią naczynia platynowe, ołowiowe itp. Również ciężkie naczynia do transportu chemikaliów, można zastąpić lekkiemi odpowiednio powleczonemi. Elektrotechnika zyskała w metodzie Schoopa nowe spoidła kontaktowe, wzamian dawnych niedogodnych śrub zaciskowych. Przez powlekanie odpowiednim metalem ogniotrwałych mas przemysł elektrotechniczny uzyskał nowe opornice i piece elektryczne. Ołów schoopowany w odpowiednich warunkach tworzy nadtlenek ołowiu, który służy pokryciem dla płyt akumulatorowych. Przez powleczenie przedmiotów metalowych metalem odpornym ochrania się je przed działaniem wilgoci itp. Nowa metoda rozwiązuje zagadnienie fabrykacyi rur bez szwów. Wystarczy powlec metalem odpowiednie jądro, a później go stopić lub w inny sposób usunąć, aby otrzymać taką wolną od szwu rurę. Metodą Schoopa można wreszcie powlekać opony balonów, otrzymywać odlewy zabytków sztuki, przygotowywać dokładne kopie płyt gramofonowych, hermetycznie zamykać naczynia ze środkami spożywczymi, butelki z winem, i in., konserwować jaja, wędliny itd. itd. Niepodobna w krótkim szkicu wyczerpać wszystkich wypadków, w których powlekanie metalami metodą Schoopa może znaleźć zastosowanie; powyższe w sposób dosadny wykazuje szerokość, różnorodność i doniosłość zastosowania nowego wynalazku.

T. O.

Rozpowszechnienie produkcyi i zastosowanie bizmutu.

Bizmut nie należy do metalów zbytnio rozpowszechnionych; występuje on względnie rzadko i w nieznacznych ilościach. Dla produkcyi najważniejsze znaczenie ma bizmut rodzimy, bizmutyn inaczej błyszcz bizmutu, ochra bizmutowa, bizmutyt i bizmutosferyt; dalej idą pucheryt (wanadan bizmutu), selenek bizmutu, telurek czyli tetradymit i dość liczne podwójne siarczki bizmutu, ołowiu, miedzi albo srebra.

Bizmut rodzimy rzadko wykazuje kryształy wyraźne i zazwyczaj posiada kształt pierzasty, drzewiasty, wogóle wiązany, niekiedy w postaci blachy; rozsiany w złożu ma najczęściej budowę ziarnistą. Zwykle z domieszką arsenu, siarki i teluru, w wielu żyłach kruszcowych Freiberga, Marzenberga, Annaberga, Jachimowa towarzyszy niklowi i kobaltowi.

Bizmutyn albo błyszcz bizmutu, Bi_2S_3 jasno-szary, prawie cynowo-biały krystalizuje się w słupach wydłużonych lub w igłach rombowych; pospolicie występuje z innymi minerałami bizmutowymi, a osobliwie z bizmutem rodzimym; zawiera do 81% Bi.

Ochra bizmutowa, Bi_2O_3, spotykana niekiedy w większych masach łusek, barwy szarej do blado-żółtej, wykazuje do 90% Bi.

Bizmutyt albo szpat bizmutowy posiada skład mniej więcej $Bi_2(CO_3)_3 \cdot 2Bi_2O_3\ 3H_2O$; jest on barwy od białej do żółtej, kruchy, zawiera do 90% Bi.

Bizmutosferyt, podobnież jak bizmutyt, jest węglanem zasadowym, ale bezwodny, $Bi_2(CO_3)_3$, $2Bi_2O_2$; występuje w postaci kulek; posiada do 90% Bi.

Minerały wymienione należą do wysokoprocentowych; zwykle eksploatują już minerały z 10—20% Bi.

W Europie najważniejszym producentem bizmutu jest Saksonia. Około Schneeberga minerały bizmutowe znajdują się zwykle w żyłach kobaltu, zawierających kwarc, kornblendę, kobaltyn, bizmut rodzimy, piryty, galenę, pirargiryt, srebro rodzime i inne minerały; pod Altenbergiem bizmutyn i bizmut rodzimy występują w żyłach kwarcu, w sąsiedztwie Johanngeorgenstadt minerały bizmutu znaleziono w skałach zielonych kruszconośnych razem ze srebrem i kobaltem.

W Austro-Węgrzech znajdywano i eksploatowano rudy bizmutowe w Czechach, Koryntyi, około Salcburga; tetradymit spotyka się w Banacie w Czilovie, w kopalniach złota i srebra Rezbanyi. Nieznaczne ilości wydobywano również z rud Joachimowa.

We Francyi przed kilku laty natrafiono na rudę w Meymac; bizmut rodzimy zawierał 99% czystego metalu.

Anglia nie posiada znaczniejszych źródeł, aczkolwiek znaleziono bizmut rodzimy, ochrę bizmutową w różnych miejscowościach kraju.

Z krajów azyatyckich posiadamy wskazówki co do Indyi, gdzie bizmutyt z antymonitem znaleziono w dorzeczu Altaranu i Maulmainu; następnie w Bengalu bizmut występuje z miedzią, w Nepalu minerał zawiera 24% Bi i 14% miedzi. Japonia eksploatowała rudy bizmutowe w okręgu Nishizawa, w kopalniach Rikuchu i Mimasaka.

Zasoby bizmutu dość obfite odkryto na Sumatrze.

W Afryce znaleziono bizmutyn w dość znacznej ilości w Rodezyi w kwarcu złotonośnym Wiktoryi i Samagundi; następnie bizmutyt w kopalniach Haye i Majoe, rodzimy bizmut w Hartley, ochrę bizmutową w Gadzema. W Transwalu napotkano telurek i ochrę bizmutowe. W Afryce południowo-wschodniej niemieckiej bizmut na znacznej przestrzeni występuje w ziemi Damara, w żyłach kwarcu w towarzystwie ochry bizmutowej, złota, srebra i miedzi.

Wśród krajów amerykańskich pierwsze miejsce zajmuje Boliwya ze swymi pokładami bizmutu w Tasna; rudy tamtejsze zawierają metal rodzimy, węglan, siarczek, ochrę bizmutowe. Ilość bizmutu waha się od 20 do 30%, obok 10—17% żelaza, 9—12% siarki, śladów antymonu, srebra, ołowiu. Rudę wytapiają w Quechisla; szpajza otrzymywana przy wytapianiu zawiera 5% miedzi i 8% bizmutu, przetapia się ponownie, a następnie bizmut ekstrahują na drodze mokrej.

Po za Boliwią eksploatują w Ameryce rudy bizmutowe w Peru, natomiast w Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej bizmut pochodzi głównie z procesów rafinowania innych metalów jak miedzi, ołowiu.

W Meksyku robiono próby wytapiania bizmutu z rudy 2% i otrzymywano 80—90% wydajności teoretycznej, a znów w Brazylii natrafiono na pokłady bizmutu rodzimego, posiadającego zaledwie 7% zanieczyszczeń. W Kanadzie bizmut rodzimy trafia się w pokładach aluwialnych złotonośnych Highet Creck dopływu Stewart River, w żyłach kwarcowych Montreal River zaś bizmutyt razem z minerałami cyny, wolframu i molibdenu w New Ross w hrabstwie Lunenbergu.

Z państw konfederacyi australskiej najobficiej uposażona dotąd w rudy bizmutowe była Walia nowopo-

łudniowa. W okresie 1880—1910 eksport bizmutu dosięgnął 527 ton wartości 125527 funtów szterlingów.

Rudy bizmutowe występują w licznych punktach kraju, ale produkcya koncentruje się w dwóch miejscowościach: Kingsgate pod Glen Innes i Whipstick pod Paubula. Żyły bizmutowe w Kingsgate w złożu z kwarcu, wolframu i mispiklu obok złota i srebra zawierają do 2,6% Bi; minerał poddają skoncentrowaniu do 69,3% Bi; pokłady w Whipstick, podobne do poprzednich, są nieco bogatsze, bo wykazują do 4% Bi i zwykle wolne są od wolframu.

W państwie Queensland najważniejsze pokłady rudy bizmutowej leżą w Biggenden, gdzie bizmut występuje w towarzystwie żelaza magnetycznego. W okręgu Degelbo eksploatują pokłady rudy, zawierającej węglan bizmutu, siarczek, telurek z domieszką złota, srebra i miedzi. Próbka rudy wydobytej wykazała 3.6% Bi.

W Australii południowej dość znaczna produkcya w okresie 1867—1876, bo dochodząca do 71 ton, następnie upadła. Siarczek, węglan, tlenek bizmutu, metal rodzimy napotyka się w 18 kopalniach państwa.

Przeciwnie znowu produkcya rudy bizmutowej w Tasmanii obecnie jeszcze nieznaczna wzrasta stopniowo: z 38 ton w 1908 do 14,5 ton w 1911. Główne punkty produkcyi Shepherd i Murphy w Middlesen; ruda bizmutowa występuje tam w żyłach kwarcu i topazu w wapieniu metamorficznym z wolframem i kaseterytem. W Mount Black znaleziono w kwarcu minerał bizmutu ze złotem, wolframem i innemi; zawierał on do 7,4% Bi. W Ringville eksploatują rudy bizmutu, bogate w srebro.

Dość bogate pokłady rudy bizmutowej znaleziono w wielu miejscowościach Wiktoryi; zdaje się, że są widoki na większą eksploatacyę, ale dotąd nie zbadano dokładniej składu rudy.

Następujące zestawienie cyfr ułatwi zoryentowanie się co do rozmiarów produkcyi bizmutu w różnych krajach:

	rok 1908		*rok 1910*	
	tony metr.	wartość w funt. szt.	tony metr.	wartość w f. szt.
Niemcy (*minerały bizmut., niklowe, kobaltowe*)	8535	33000	10313	31450
Hiszpania	96	1920	53,5	—
Boliwia	160	24552	237	116086
Stany Zj. Am. Poł. (*bizmut metaliczny z oczyszczania innych metali*)	2,3	—	41	—
Queensland (*ruda koncentrowana bizmutu i wolframu*)	23	10595	21	9708
Walia nowopołudn.	9	2017	6	2004
Tasmania	3,8	462	11	4249
Peru	9	1908	24	7556

Handel i produkcya metalu bizmutu jest w rękach syndykatu, który reguluje ceny i skalę wytwórczości. Minerały z zawartością mniejszą, niż 10% bizmutu, nie idą na rynek; rudy ubogie muszą być wzbogacane. Ruda 10% stanowi niejako jednostkę, zwyżka dalszych procentów podnosi nie proporcyonalnie ceny: tak 15% posiada wartość 1,7 razy większą, 20%—2.3 razy, 40%,—5 razy, a 50%—6.7 razy większą. Na rynku oprócz rudy mamy metal surowy rafinowany. Różnice w składzie jednego i drugiego wykazuje następująca tabelka:

	Metal surowy			*Met. rafinowany*	
	australijski,	*boliwijski,*	*peruwiański,*	*saski*	
Bizmutu	96,2	99,5	93,57	99,74,	99,98
Antymonu	0,8	0,56	4,57	—	—
Arsenu	ślady	—	—	0,01	ślady
Miedzi	0,5	0,26	2,06	0,02	0,03
Ołowiu	—	—	—	—	—
Żelaza	0,4	—	—	ślady	ślady
Siarki	—	—	—	0,04	—
Srebra	—	0,08	—	0,07	—

Obce domieszki wywierają znaczny wpływ na ceny metalu i rudy. W rudzie 25% niedopuszczalna jest obecność więcej niż 10% miedzi, w rudzie 6%—2% Cu. Zawartość żelaza nie może przekraczać 10%, a arsenu—12%

Cena bizmutu w 1905 wynosiła 9 szylingów za funt (435 gramów), następnie spadła do 5 szylingów, później jednak stopniowo się podnosiła i obecnie dosięgła 7 sh. 6 d. (około 3,50 rb.)

Zastosowanie, głównie w postaci stopów bizmut zawdzięcza swej własności obniżania temperatury topnienia, a następnie własności powiększenia swej objętości do 2,3 przy przechodzeniu ze stanu ciekłego w stały. Wyzyskano tę własność dla stereotypii; stop odpowiedni przygotowują z 15 cz. bizmutu, 70 ołowiu, 15 cz. antymonu.

Dodatek 0,25% bizmutu praktykuje się dla stopów antyfrykcyjnych. Ortęć bizmutu z domieszką lub bez ołowiu czy cyny zaproponowano do srebrzenia zwierciadeł.

Niektóre kompozycye stosują w elektrotechnice, nap., 50%Bi, 15%Cd, 20%Pb, 21%Sn, do lutowania — 25%Bi, 50%Sn, 25%Pb. A oto jeszcze skład innych stopów temperaturze o nizkiej topnienia.

	temp. topnienia	bizmut	cyna	kadm	ołów
metal Rosego	94°	50	25	—	25
„ Wooda	65—70°	50	14	12	24
„ Lipowitza	60°	50	13	20	27
„ Newtona	94	20	30	—	50

Ze związków bizmutu tlenek znajduje zastosowanie w fabrykacyi szkła optycznego, w malowaniu na porcelanie. W lecznictwie używają bizmutu w postaci tlenku, zasadowego węglanu, zasadowego azotanu, salicylanu i t. p. *H.*

PRZEGLĄD LITERATURY TECHNICZNEJ.

Farbiarstwo, Drukarstwo i Bielnik.

Nowe sole glinowe i chromowe, służące jako zaprawa.

Od czasu powszechnego stosowania w farbiarstwie kwasu mrówkowego zaczynają i sole jego być stosowane w przemyśle farbiarskim. W roku zeszłym firma Gustaw Döw & Co w Frankfurcie n. M. opatentowała stosowanie mrówczanu sodowego jako środka ułatwiającego otrzymywanie równomiernych wyfarbowań w towarach półjedwabnych i półwełnianych, a także w tkaninach z efektami jedwabiu sztucznego.

Obecnie Albert Wolff opatentował sposób otrzy-

mywania soli chromowych i glinowych kwasu mrówkowego. (Pat. franc. № 435446). Polega on na działaniu mrówczanu sodowego na stężone roztwory kwaśnych siarczanów chromu lub glinu, przyczem wytwarza się znaczna ilość ciepła, a po skończonej reakcyi wydziela się kwaśny siarczan sodowy w postaci osadu, mrówczan zaś chromu lub glinu zostaje w roztworze wykazującym 41—42° Bé. Tworząca się równocześnie sól glauberska wydziela się prawie w zupełności, tak, że pozostaje jej w roztworze 1—3%. Według brzmienia patentu w tem sam sposób powstaje i mrówczan żelaza, roztwór jego jednak ma w przeciwieństwie do obu powyższych zawierać znaczne ilości kwaśnego siarczanu sodowego. Wszystkie te trzy mrówczany mają być doskonałymi środkami zaprawowymi i w praktyce mogą być po rozcieńczeniu wodą odrazu jako takie używane, bo zawartość soli glauberskiej nie działa ujemnie na zaprawianie.

Czy stosowanie mrówczanów tych jako zapraw, głównie jako środków zastępujących odpowiednie octany chromu, glinu i żelaza nie będzie powodować trudności? Kwas mrówkowy jako kwas silniejszy od octowego nie będzie przy zaprawianiu tak łatwo wydzielał na włóknie odpowiednich tlenków, względnie wodorotlenków jak kwas octowy. I dla tego, zwłaszcza przy stosowaniu mrówczanu chromowego, koniecznem będzie przeprowadzenie go w sól zasadową kwasu mrówkowego. Inaczej rzecz przedstawiać się będzie przy mrówczanie glinowym, gdzie możliwem jest, że roztwór jego trwalszym będzie od octanu glinowego który tak łatwo żelatynieje.

Ciekawem jest, że w patencie wyrażone jest życzenie uniknięcia powstawania zasadowych soli amonowych i patent poleca dodawanie do silnie skoncentrowanych roztworów trochę węglanu sodowego „aby zapobiedz wydzielaniu się zasadowych mrówczanów". A przecież właśnie dodatek taki wpływać musi na powstawanie soli zasadowych, które są zresztą pożądane, a przy mrówczanie chromowym nawet konieczne.
(Deutsche Färber-Zeitung, 1913, 1/VI). *W. M*

Przemysł nieorganiczny.

Otrzymywanie nadboranów z roztworów boranów.

Z roztworów boranów przy pomocy prądu stałego nadboranów otrzymać nie można, utworzony bowiem nadboran szybko rozkłada się, wydzielając tlen; jeżeli jednak do boranów dodamy rozpuszczonych węglanów, i roztwór ten poddamy elektrolizie, wówczas utworzony nadboran nie rozkłada się i pozostaje w roztworze w stanie nierozłożonym przez dnie całe. Po ostudzeniu płynu poniżej temperatury pokojowej opada boran sodowy i w ten sposób drogą odpowiedniego doboru aparatury można otrzymywać i wydzielać z roztworu elektrolitycznego—nadboran sodowy. *w.*
(Zgł. pat. niem. C. 22096. 25/6 1912; 29/5 1913).

Rozpuszczanie i rozczepianie soli potasowych.

W przemyśle potasowym starano się od dłuższego czasu zastąpić dotychczas używane kotły do rozpuszczania substancyi przez przyrządy, pracujące bez przerwy. Dawniej znane tego rodzaju są niezmiernie skomplikowane i nie prowadzą do całkowitego rozpuszczenia substancyi, o ile takowa nie posiada określonego składu, a więc—nie są dogodne.

Emil Thie z Charlottenburga opatentował przyrząd, który w równej mierze nadaje się do każdej substancyi; rezultat ten osiągnięty tu zostaje przez odpowiednie uregulowanie szybkości przepływu rozpuszczanej substancyi, obliczonej podług ilości czasu, niezbędnego do rozpuszczenia danego produktu, przyczem rozpuszczalnik przepływa bądź w tymże kierunku, bądź w kierunku odwrotnym. W fabrykach potasowych można więc różne surowce w jednym i tym samym aparacie rozłożyć i rozpuścić, bez względu na ilość soli ubocznych i zanieczyszczeń.

Regulować szybkość przepływu materyału rozpuszczanego można bez zatrzymywania mieszadła. *w.*
(Pat. niem. 261210 kl. 12 *l*, 18/10 1911; 14/6 1913).

Otrzymywanie bezwonnych przetworów z wielosiarczków.

Wielosiarczki posiadają siarkę, rozpuszczoną rzeczywiście, użycie ich jednak utrudnia niezmiernie — niemiły zapach siarkowodorowy i mocny ich odczyn alkaliczny. Uniknąć pragnie niedogodności tej dr. Thieme, drogą otrzymywania bezwonnych preparatów z wielosiarczków podług metody, którą opatentował. W myśl metody tej wielosiarczki traktuje się w obecności wody—krochmalem lub substancyami, zawierającemi krochmal, wskutek czego po pierwsze zmniejszoną zostaje alkaliczność siarczków tych, a powtóre powstrzymywanem zostaje wydalenie z siarczków—siarkowodoru.
(Pat. niem 259650 kl. 12 *i*; 6/8 1912· 26/4 1913). *w.*

Przemysł chemiczno-farmaceutyczny.

Aminooctowy ester mentolu.

Mentol w zwykły sposób esterefikuje się kwasem aminooctowym i otrzymuje się tą drogą mentolowy ester glykokolu, który okazał się znakomitym środkiem znieczulającym, wpływającym w niektórych przypadkach dodatnio na wysięki; środek ten jest o wiele mniej trujący, niż jedyny znany dotychczas przetwór tej kategoryi, ester mentolowy kwasu dwuetyloaminooctowego.
(Pat. niem. 261228, kl. 12 *o*; 14/7 1911, 14/6 1913).
s.

Dwujodek kwasu tarirynowego.

Jodowanie nienasyconych kwasów tłuszczowych o podwójnem i potrójnem wiązaniu, jak wiadomo, jest bardzo trudne. Pochodne dwujodowe szeregu kwasu olejowego wogóle jeszcze nie zostały opisane.

Liebermannowi i Sachsemu udało się wprowadzić dwa atomy jodu do kwasów szeregu $C_n H_{2n-4} O_2$, rozpuszczonych w siarczku węgla. Z powodu konieczności posiłkowania się tym rozpuszczalnikiem i z powodu złej wydajności metoda powyższa technicznie eksploatowaną być nie może; przytem niezbędnem jest tu naświetlanie promieniami słońca, co w technice sprawę niezmiernie utrudnia.

Niedogodności te omija sposób, opatentowany przez firmę Hoffmana, La Roche w Bazylei, w którego myśl traktuje się wodne alkaliczne roztwory kwasu tarirynowego odpowiednią ilością roztworu jodu w roztworze jodku potasu, produkt reakcyi strąca kwasami mineralnymi i przekrystalizowuje wprost, lub po oczyszczeniu po przez sole potasowców. Reakcya tu przebiega szybko i dogodnie. Nowy produkt posiada podobno wybitne własności terapeutyczne.
(Pat. niem. 261211, kl. 12 *o*; 10/7 1909; 17/6 1913). *s.*

Otrzymywanie bezwonnej lecytyny.

Bezwonną, pozbawioną podobno smaku, lecytynę otrzymać można ze zwierzęcego i roślinnego materyału surowego, w myśl patentu Buera z Kolonii, w sposób następujący:

Substancye zawierające lecytynę, drobno sproszkowane i wysuszone, ekstrahuje się przez dłuższy czas 96% zimnym alkoholem, mieszając przytem często; do otrzymanego tą drogą wyciągu dodajemy 33—35% na objętość zimnego, wodnego 1—2% roztworu soli kuchennej i pozostawiamy w spokoju na czas dłuższy; wydzieloną przytem lecytynę oddzielamy, przez filtrowanie, od pozostałych w roztworze tłuszczów, barwników i (stosując surowiec rośliny) od glukozydów, i wreszcie suszymy lecytynę w próżni lub w innych suszarkach w temperaturze, nie dochodzącej do 30°. Jeżeli substancye wyjściowe są dość suche i dość miałkie, i rozpuszczalnik ekstrahował je niezbyt krótko, wówczas gotowanie podczas ekstrakcyi nie jest potrzebnem i wydzielić można niemal całkowitą, zawartą w surowcu lecytynę. Ten sposób manipulowania posiada doniosłe znaczenie nietylko dla lecytyny, ale dla składu substancyi pozostałych po ekstrakcyi. Naprzykład resztki żółtka suchego po traktowaniu alkoholem zimnym nie zmieniają się zupełnie, podczas gdy po gotowaniu z alkoholem rozkładają się one mniej lub więcej i tracą na swej wartości; zawarte w nich białko i tłuszcz na skutek nagrzewania nie trzymają się długo. Natomiast resztki żółtek suchych, traktowane tylko alkoholem zimnym, trzymają się długo, i lepiej wskutek tego mogą być spożytkowywane. (Pat. niem. 261212, kl. 12 *q*; 18/10 1911, 13/6 1913).

s.

Związki fosfatydo-białkowe z ryb.

Lecytalbumina, otrzymana z ryb, jest znakomitym środkiem odżywczym, i w odróżnieniu od lecytalbumin, otrzymanych z jajek, z mleka, może być produkowaną o wiele taniej; taki produkt może więc być konsumowanym przez tę część ludności, dla której lecytalbuminy z jajek lub z mleka są o wiele za drogie.

Lecytalbuminę z ryb, otrzymuje się, w myśl patentu niem. 260681, kl. 53 *i*, (udzielonego 21/12 1911 r., a który upłynął 5/6 r. b.) w sposób następujący:

Ryby ekstrahuje się ciepłą wodą w temperaturze 40—60°, i wyciąg pozbawia się przez filtrowanie, po dodaniu mieszaniny węgla kostnego i ziemi okrzemkowej,—tłuszczu i substancyi śluzowych, poczem wprowadza się do przesączu kwas siarkowy i odcedza nierozpuszczalne w kwasie siarkowym substancye, podobne do mucyny; następnie zobojętnia się kwas siarkowy jakąkolwiek alkaliczną substancyą i osad, po odprasowaniu, suszy i ewentualnie miele. *s.*

Środek, zmywający szminkę.

W celu otrzymania środka stałego, zmywającego szminkę, nagrzewamy 60 cz. oleju kokosowego do temp. 50°, poczem dodajemy do tłuszczu tego—39 cz. mąki ryżowej, mieszając ciągle, i utrzymując temperaturę na tym samym poziomie. Otrzymujemy tą drogą przetwór stały, pod postacią wałeczków, które nie mażą się, nie jełczeją. Po ostudzeniu masy na 10°, dodajemy 1 cz. wyciągu kwiatowego. Środek ten podobno łatwo zmywa szminki, nie maże się, nie jest szkodliwy, i nie wala rąk. (Zgł. pat. niem. K. 52379, kl. 30 *h*.; 21/8 1912; 15/5 1913 r.).

s.

Ceramika, Cement.

Nie niebieskie zabarwienia od kobaltu.

Mieszanina tlenków kobaltu i magnezu daje po nagrzaniu do czerwoności—barwę czerwonawą, która staje się tem głębszą, im wyższą była temperatura prażenia tlenków. Barwa fioletowo-czerwona zależna jest prawdopodobnie od związku tlenku magnezowego z tlenkiem kobaltowym. W miarę zmniejszania się ilości MgO, a wzrastania ilości SiO_2 odcień czerwony słabnie, a występuje na plan pierwszy odcień niebieski. Zwiększenie ilości B_2O_3 potęguje odcień czerwony, a osłabia—niebieski, aczkolwiek stop tlenku kobaltowego z kwasem bornym zwykle posiada barwę niebieską. *l.*

(Sprechsaal 46, 223).

Zastosowanie w ceramice tlenku cynkowego.

Za pomocą domieszki tlenku cynkowego możemy otrzymać przezroczyste, mleczne, na pół lub zupełnie nieprzezroczyste, krystaliczne lub matowe glazury, a to zależnie od wysokości temperatury i składu glazury. Glazury matowe otrzymuje się przez domieszkę tlenku cynkowego łatwiej z glazur, zawierających tlenek ołowiu, a ubogich w glinkę, niż z glazur, pozbawionych ołowiu. Do otrzymywania glazur krystalicznych nadają się bądź glazury, zawierające alkalia i cynk, bądź—zawierające alkalia, wapień i cynk.

W glazurach ołowianych, ubogich w potasowce i glinkę, w glazurach, zawierających tlenek ołowiu i glinkę, oraz w glazurach potasowcowo-wapniowych, pozbawionych ołowiu i zawierających glinkę i kwas borny, lub pozbawionych glinki i tlenku ołowiu,—należy ilość tlenku cynkowego, łączącego się z innemi zasadami RO—i R_2O_3— (wliczając w to i bezwodnik kwasu bornego), tak obliczyć, aby stanowiła ona połowę cząsteczkowej ilości krzemionki, o ile mają przy właściwem zachowaniu odpowiedniej temperatury, powstać glazury matowe. Najlepsze glazury otrzymuje się wówczas, gdy stosunek tlenu zasad Ro—i R_2O_3, do krzemionki, znajduje się w granicach 1:2, a najwyżej 1:1.

Jak się zdaje, ważnym czynnikiem, przy otrzymywaniu kryształów w glazurach cynkowych, jest stosunek tlenu zasad do krzemionki, który winien się wahać w granicach 1:1 do 1:4; tlenek cynku powinien wynosić najmniej $^1/_3$ cząsteczkowej ilości zasad RO—i R_2O_3.

(Sprechsaal, 46, 237). *l.*

PRZEGLĄD LITERATURY NAUKOWEJ.

Chemja analityczna.

Pewna metoda oznaczania w tomasówkach kwasu fosforowego, rozpuszczalnego w kwasie cytrynowym. M. Popp. (Chem. Ztg. 36, 937). Opisana w książce Königa „Badania ciał ważnych dla rolnictwa i rzemiosł“ 4 wyd. str. 191, pod nazwą żelazocytrynianowej metoda Wagnera oznaczania w tomasówkach kwasu fosforowego, rozpuszczalnego w kwasie cytrynowym, jest zupełnie dokładna, chociaż przy strąceniu często zostaje razem porywany czarny osad, przez co wyniki wypadają za wysoko. Ten osad składa się z siarczku żelaza i łatwo daje się usunąć słabymi środkami utleniającymi. Jeżeli do wyciągu tomasówki, zadanego cytrynianem żelaza dodać 10 cm³ 3% roztworu H_2O_2, to siarczek żelaza nie tworzy się i otrzymywane po skłóceniu z mieszaniną magnezyalną osady są czysto białe i wolne od kwasu krzemowego *Sał.*

Oznaczenie azotanów w węglanie bizmutu. Walter Ryley Pratt. (Pharmaceut. Journal, 35, 152.) Metoda P. po-

lega na kolorymetrycznem oznaczeniu za pomocą kwasu fenolodwusiarkowego, który z HNO_3 daje mocno żółtą sól amonową. Kwas fenolodwusiarkowy przygotowuje się przez 6-godzinne ogrzewanie na kąpieli wodnej 3g fenolu z 20 cm³ stęż H_2SO_4. Za płyn porównawczy służy roztwór 0.7215g KNO_3 w litrze (1cm³=0.1mgN). 1. Oznaczenie ogólnego N.a) *bezpośrednie.* 0.02g substancyi ogrzewa się z kwasem fenoldwusiarkowym, Bi strąca przez NH_3, sączy i sączek przemywa 50 cm³ wody; dopełnia do 100 cm³ i w probówkach Nesslera porównywa z mianowanym amoniakalnym roztworem+3 krople kwasu fenolodwusiarkowego. Znaleziony azot w mg×102.14=% $BiONO_3$; znaleziony N w mg×19.29=% N_2O_5. b) *pośrednie.* 1g drobno sproszkowanej substancyi ogrzewa się przez 2 godz. na łaźni wodnej z 5 cm³ $^1/_2$ n. roztworu Na_2CO_3, odsącza przez tygiel Goocha i przemywa wodą do 100 cm³; 5 cm³ przesączu odparowuje i postępuje jak pod *a*. Oznaczenie rozpuszczalnych azotanów. Odważoną ilość wymywa się wrzącą wodą, przesącz odparowuje i traktuje jak pod *a*. Oznaczenie nierozpuszczalnych azotanów. Odważoną ilość substancyi ogrzewa się przez 2 godz. na łaźni wodnej z odmierzoną ilością $^1/_{10}$ n. roztworu Na_2CO_3; przemywa się do 100 cm³ i część mianuje $^1/_{10}$ n. HCl (lakmus). Ze straty Na_2CO_3 oblicza się zawartość $BiONO_3$. Zawartość ogólnego N nie powinna przekraczać 2% $BiONO_3$. *Sał.*

O elektrolitycznem oddzieleniu cyny od wolframu. W. D. Treadwell. (Z. f. Elektrochemie, 19, 381). Oddzielenie ilościowe cyny od wolframu należy do najtrudniejszych zadań analitycznych. Istnieje kilka metod oznaczania wagowego, lecz metody te nie zawsze dają wyniki zadawalniające. Dokładniejsze są metody elektroanalityczne. Autor oddziela elektrolitycznie cynę od woframianu w roztworze siarczku alkalii, w temp. czem siarczek sodowy wpływa na strukturę cyny korzystniej, niż siarczek amonowy. Elektroanalizę wykonywać należy w temp. 50°--60°C, siła prądu od 0.5 do 1,7 Amp. i napięciu zaciskowym 1,7 do 2,3 *V*. Cyna jest wolna od wolframu, zawiera wszakże nieco siarczku. Oddzielenie 0,1 g cyny trwa 1 godzinę dla elektrod wirujących i 4 godziny dla elektrod nieruchomych. Obecność molibdenu jest szkodliwa, gdyż molibden wytrąca się w znacznym stopniu razem z cyną. *to.*

Prace polaków.

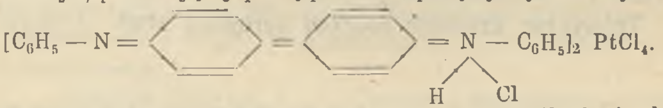
Niebieski barwnik, powstający przy utlenieniu dwufenylaminu w kwasie siarczanym. F. Kehrmann i St. Micewicz. (Ber. d. deut. chem. Ges. 45, 2651). Przy utlenianiu dwufenylaminu w kwasie siarkowym azotynem sodu mol na mol i następującem rozcieńczeniu błękitnego barwnika wodą otrzymuje się brunatny osad, składający się głównie z dwu ciał: bezbarwnego rozpuszczalnego w eterze i czerwonego, rezp. w gorącym ksylolu. Przy bliższem zbadaniu oba okazały się pochodnemi dwufenylobenzydyny; pierwsze jest nitrozoaminem I, drugie p-dwunitrozodwufenylobenzydyną II:

I. $C_6H_5.N.C_6H_4.C_6H_4.N.C_6H_5$ (NO przy obu atomach N)

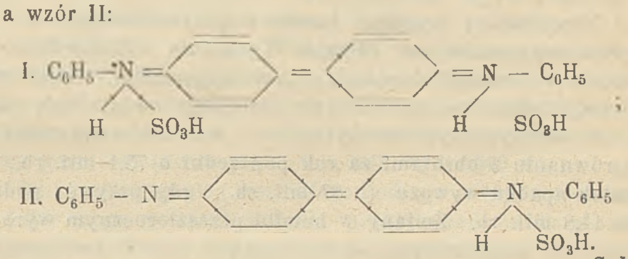
II. (p.). $NO.C_6H_4.NH.C_6H_4C_6H_4.NH.C_6H_4.NO$(p.).

Najpierw z dwufenyloaminu tworzy się przez utlenienie czterofenylohydrazyna, którą kwas siarkowy przeistacza na dwufenylobenzydynę, ta zaś jako drugorzędowy amin daje z kwasem azotowym nitrozowe pochodne. Można te ciała i bezpośrednio otrzymać z dwufenylobenzydyny i azotynu: na zimno I, na gorąco II.

Dwunitrozamin dwufenylobenzydyny rozpuszcza się w kwasie siarkowym z inten. niebieskiem zabarwieniem, wydzielając równocześnie tlenki azotu, pochodzące prawdopodobnie z reduk. cyi kwasu azotawego przez fenylobenzydynę, która przytem utlenia się na chinoidalny siarczan; za dodaniem wody barwa przechodzi w fioletową. Utleniając zaś dwufenylamin w kwasie siarkowym nadsiarczanem potasu otrzymuje się zielony osad, który przy dalszem utlenieniu $K_2C_2rO_7$ daje ten sam niebieski, za dodaniem wody fioletowej barwnik. Zdaniem K. i M. zielony osad jest chinhydronem, składającym się z 1 cząsteczki utlenionej i 1 cząst. niezmienionej dwufenylobenzydyny. Chinhydron i niebieski barwik można też otrzymać wprost z dwufenylobenzydyny: utlenienie $FeCl_3$ prowadzi do chinhydronu, zaś $Na_2Cr_2O_7$ do niebieskiego, z wodą fioletowego barwnika. Z tych fijołkowych roztworów za dodatkiem chlorku platyny osiada sól chloroplatynowa, której skład na zasadzie analizy elementarnej i, pozostającej po wyprażeniu, platyny wyraża się wzorem:

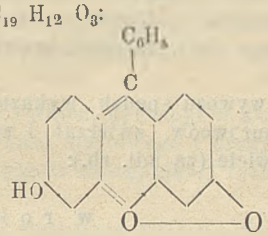


A więc niebieski barwnik, powstający przez utlenienie dwufenylaminu w kwasie siarkowym jest chinoidalnym siarczanem dwufenylobenzydyny, w roztw. stęż. kw. siarkowego jest niebieski i ma prawdopodobnie wzór I, w rozcieńczeniu fioletowy i ma wzór II:



Sał.

Przyczynek do poznania rezorcynobenzeiny i fluoresceiny. Emilian Loth (Lozanna 1913. Dysertacya). Z pracy wynika, że zgodnie z badaniami F. Kehrmanna, a wbrew twierdzeniu Hansa von Liebiga istnieje tylko jedna rezorcynobenzeina o wzorze $C_{19}H_{12}O_3$:



Przez Liebiga opisana δ-rezorcynobenzeina jest ciałem nie mającem nic wspólnego ze zwykłą rezorcynobenzeiną. Tak zwana γ-rezorcynobenzeina jest zawsze tą samą rezorcynobenzeiną, nieco zabarwioną jakiemś ciemnobarwiącem ciałem. Wreszcie różnice między α- i β-rezorcynobenzeiną wogóle nie istnieją.

Przez Liebiga otrzymane i opisane nowe metylowe dwuetery fluoresceiny bynajmniej nie są nowymi eterami, lecz jedynie mieszaninami rozmaicie zanieczyszczonych znanych eterów laktonowego i chinonowego, lub też ciałami zupełnie odmiennemi.

Wreszcie okazało się, że, zgodnie z teoryą oksonową Kehrmanna, a wbrew wynikom prac Liebiga, chlorek metylowego trójeteru fluoresceiny posiada skład zupełnie normalny. *l.*

O wiązaniu hemolitycznych amboceptorów przez czerwone ciałka krwi. I. Dunin-Borkowski i M. Gieszczykiewicz. (Spraw. krak. ak. um. 1912 [Rząd B] 1159). O mechanizmie wiązania amboceptorowego nie wiadomo jeszcze nic pewnego. Przypuszczenie Morgenrotha i in., że wiązanie amboceptora zachodzi podług prawa absorbcyi nie zgadza się z danemi eksperymentalnemi, otrzymanemi nad hem. działaniem nieorganicznych substancyi. Nowo rozpoczęte badania pokazały że wiązanie amboceptora nie jest czysto-chemicznym procesem, ponieważ jest nieodwracalne i jego spółczynniki zmieniają się ze stężeniem surowicy. Proces wiązania się amboceptora z ciałkami krwi da się wyrazić równaniami adsorbcyi. Lecz ta adsorbcya nie jest typową: związana ilość zwłaszcza w granicach mocniejszych koncentracyi dąży do stałej wartości; w tych przypadkach według B. i G. i Biltza, krzywa adsorbcyi biegnie równolegle do osi. Matematyczne rozwinięcie pojęcia anormalnej adsorbcyi naprowadza na wniosek, że zjawisko to musi posiadać wyraźne znamiona chemicznego procesu.

Analiza rozłożonych wodą związków amboceptora z ciałkami krwi potwierdza poniekąd słuszność tej przesłanki.

W całokształcie hemolitycznego działania amboceptora odgrywa wybitną rolę aglutynacya; im mocniej aglatynująco działa surowica na ciałka krwi, tem większa ilość zostaje związana. Wpływ temperatury na wiązanie amboceptora zależy od jego stężenia; w słabszych koncentracyach z podniesieniem temperatury, w mocniejszych stężeniach – maleje. To zjawisko objaśnia się wpływem hemaglutynacyi na adsorbcyę. *Sał.*

Toksyczne działanie ludzkiej surowicy krwi. J. Bańkowski i Z. Szymanowski. (Spraw. krakow. akad. um 1912 [Rząd B] 1124). Wywołująca anafylaktyczny wstrząs za dożylnem wstrzyknięciem morskiej śwince dawka ludzkiej surowicy krwi zmniejsza się, jeżeli pochodzi od ludzi, dotkniętych chorobami zakaźnemi. Surowica płodu ludzkiego jest dla morskiej świnki prawie atoksyczna. Surowica kobiet brzemiennych tylko niewiele co do toksyczności ustępuje ludzkiej surowicy. Toksyczne działanie ludzkiej surowicy polega na działaniu zawartych w niej przeciwcial na białko zwierzątka, spełniające w tym wypadku funkcyę antygenu. *Sał.*

PRZEMYSŁ i HANDEL.

Handel zewnętrzny Rosyi w r. 1912 [1]).

Nienormalny przebieg handlu międzynarodowego w r ub. wskutek wypadków na Bliskim Wschodzie odzwierciadlił się wydatnie w obrotach handlu zagranicznego Rosyi. Nieprzerwany wzrost obrotów handlowych, datujący od r. 1909, został w r. ub. wstrzymany. Obroty ogólnie w r. ub. zmniejszyły się w porównaniu z obrotami za rok poprzedni o 75,1 mil. rb., a to wskutek spadku wywozu (o 87 mil. rb.), gdy przywóz podniósł się o 11,8 mil. rb. Zmiany w handlu przeszłorocznym wyrażone w stosunku procentowym są następujące: wywóz zmniejszył się o 5,7%, przywóz powiększył się o 1,2%.

Wpływ wypadków na Bliskim Wschodzie na kierunek handlu Rosyi z zagranicą jest wyraźniejszy, jeśli podzielimy obroty na dwa półrocza: otóż w pierwszem półroczu r. ub. wywóz był mniejszy, niż w takiem samem półroczu r. 1911, o około 88,4, zaś w drugiem półroczu o 1,4 mil. rb. większy niż w drugiem półroczu r. 1911. Również mniejszy był w pierwszem półroczu i przywóz.

W zakresie wywozu spadek wykazują produkty spożywcze, gdy wywóz surowców, zwierząt i wyrobów podniósł się. Wywieziono mianowicie (za mil. rb.):

	w roku 1912	w roku 1911	w r. 1912 więcej(+) mniej (—)
prod. spożywczych . . .	788,6	988,7	— 200,1
surowców i półwyrobów .	578,8	473,6	+ 105,2
zwierząt	30,1	25,9	+ 4,2
wyrobów	29,6	25,7	+ 9,7
razem . .	1,427,1	1,514,0	— 87,0

Wywóz produktów spożywczych zmniejszył się zatem o 20,2%, zaś wywóz surowców i półwyrobów powiększył się o 22,2%. W rezultacie niedobór w wywozie żywności skonpensowany został w połowie niebywałym w handlu rosyjskim wzrostem wywozu surowców i półwyrobów.

Najsilniej obniżył się wywóz środków żywności w pierwszem półroczu, bo o 33,1%, w drugiem półroczu—tylko o 8,2%.

Spadek tego wywozu wynikł głównie ze zmniejszonego wywozu ziarna, którego wywieziono o 273,3 mil. pudów mniej, co w pieniądzu daje niedobór 188,7 mil. rubli; w stosunku procentowym zmniejszenie to wyraża się cyframi 33,3% i 25,7%.

W grupie środków żywności widzimy wzrost wartości wywozu jaj, spadek wartości wywozu masła i cukru. Wzrósł dalej wywóz mięsa świeżego, solonego i wędzonego.

Co się tyczy surowców, jak drzewa, wytworów rolnictwa i hodowli, oraz górnictwa i hutnictwa, to rok 1912 wykazuje przyrost wywozu. Wśród produktów górnictwa najważniejsze miejsce w wywozie zajmują produkty naftowe. Otóż wywóz tych produktów w r. ub. ilościowo zmniejszył się, wartościowo wzrósł. Wywieziono znacznie więcej w r. ub., niż w 1911 roku, rudy manganowej i węgla; tego ostatniego przeszło 2 razy więcej. Wywóz rudy zelaznej zmniejszył się o 13,6 mil. pudów.

Wyrobów gotowych wywieziono przez granicę europejską i finlandzką za 29,6 mil. rb., wobec 25,9 mil. rb. za r. 1911; przez granicę azyatycką wywieziono wyrobów gotowych (głównie bawełnianych) za 35,2 mil. rb.

Przywóz z zagranicy podług zasadniczych 4 grup przedstawia się za r. ub. i poprzedni, jak następuje:

Przywieziono	za milj. rb 1911	za milj. rb 1912	w r. 1912 mniej (+) więcej (+)
Prod. spożywczych . . .	134,1	140,2	+ 6,1
surowców i półwyrob. . .	517,0	516,3	— 0,7
zwierząt	3,5	2,6	— 0,9
wyrobów	368,0	375,4	+ 7,4
razem . . .	1,022,6	1,034,7	+ 11,8

Widzimy zatem, że przywóz surowców i półwyrobów oraz zwierząt uległ nieznacznemu zmniejszeniu. Wzrósł natomiast przywóz produktów spożywczych i wyrobów. Przywóz produktów spożywczych w ostatniem pięcioleciu wzrósł jednak o 28%, a w roku ostatnim—o 4,5%. Przywóz wyrobów w pięcioleciu od 1903 do 1907 r. zmniejszył się o 76%.

Charakterystycznem zjawiskiem od kilku lat jest wzrost przywozu zboża. W roku sprawozdawczym jednak przywóz ten osłabł; przywieziono mianowicie o 2,3 mil. pud. mniej niż w roku 1911; zmniejszył się zwłaszcza przywóz żyta (o 1.6 mil. pud.).

W przywozie surowców i półwyrobów poszczególne pozycye wykazują wzrost. Tak np. przywieziono więcej niż w 1911 r. niektórych materyałów włókiennych, wełny niefarbowanej, juty. Bawełny surowej przez granicę europejską przywieziono o 1,64 mil. pud. mniej, a przez granicę azyatycką nieco więcej. Zmniejszył się dalej przywóz półwyrobów włóknistych (zmniejszenie to pieniężnie wyraża się sumą 8,9 mil. rb) i wyrobów włóknistych wogóle (o 2,7 mil. rb.); tylko cokolwiek wzrósł przywóz wyrobów wełnianych i półwełnianych.

Przywóz węgla i koksu wzrósł o 34 mil. pud. (o około 14 mil. rb).

Surowca i stali przywieziono więcej. Wogóle z wyjątkiem żelaza i miedzi, metalów przywieziono w r. ub. więcej. Wzrastał też przywóz wyrobów z metalów. Wśród tych ostatnich wydatne miejsce zajmuje przywóz maszyn. Przez lata 1909, 1910 i 1911 przywóz ten wzrastał bez przerwy i szybko, w r. ub. powiększył się nieco słabiej, bo tylko o 1,4 mil, pud. i o 2,4 mil. rb.

Z ogólnej wartości przywozu na Niemcy przypada 519,1 mil. rb., czyli około 50% ogólnego przywozu. Przytem przywóz z Niemiec w r. ub. zwiększył się o 42,3 mil. rb. Powyżej zaznaczyliśmy, że ogólny przywóz wzrósł tylko o 11,8 rb. Inne kraje bowiem, jak Anglia, Ameryka, Francya, Austrya, Dania i Egipt wywiozły do Rosyi mniej towarów. Tak więc i w roku sprawozdawczym Niemcy zajmowały główną pozycyę w handlu zagranicznym Rosyi.

Bilans handlowy w roku sprawozdawczym był „czynny". Czynność ta wyraża się sumą około 392,5 mil. rubli; w roku

[1]) Poniżej zawarte dane departamentu ceł odnoszą się do handlu przez granicę europejską, finlandzką i kaukasko-czarnomorską.

poprzednim przewyżka wartości wywozu nad wartością przywozu wynosiła 491,3. Zmniejszenie „czynności“ bilansu wynika ze spadku wywozu (—87 mil. rb.). W r. 1911 po raz pierwszy, pomimo spadku w wywozie zboża wywóz ogólny wzmógł się o 131,3 mil. rb., a czynność bilansu handlowego podniosła się o 60 mil. rb., dzięki ogromnemu powiększeniu się wywozu innych artykułów spożywczych, surowców, półwyrobów i wyrobów. Zdawałoby się, że rok 1911 jest przełomowym w handlu zagranicznym Rosyi w sensie uniezależnienia czynności bilansu handlowego od wywozu zboża. W roku ubiegłym jednak, jak widzieliśmy powyżej, czynność bilansu zmniejszyła się o 98,8 mil. rb.

Poniżej przytaczamy dane o ogólnym przywozie, wywozie i obrocie oraz bilansie handlowym za ostatnie lat 15:

w roku	Wywóz	Przywóz	Obrót ogólny	Bilans handlowy
	w milionach rubli		w milionach rubli.	
1898	708,9	562,0	1,270.9	+ 146,9
1899	601,6	594,4	1,196,0	+ 7,2
1900	688,4	572,1	1,260,5	+ 116,3
1901	729,8	532,9	1,262,7	+ 196,9
1902	825,4	529,1	1.354,5	+ 296,3
1903	949,7	602,6	1,552,3	+ 347,1
1904	9.55,8	581,8	1,537,6	+ 304,0
1905	1,017,9	559,3	1,577,2	+o459,6
1906	1,001,9	624,4	1,626,3	+ 377,5
1907	991,5	701,1	1,693,0	+ 290,0
1908	938,8	760,4	1,699,2	+ 178,4
1909	1,367,1	785,9	2,153,1	+ 581,3
1910	1,383,9	952,5	2.336,4	+ 431,4
1911	1,514,0	1,022,7	2,536,7	+ 491,3
1912	1,427,0	1,034,5	2,461,5	+ 392,5

(podł. „Przem. kraj.“)

WIADOMOŚCI DROBNE.

Ulgi podatkowe z mocy Manifestu z dnia 21 lutego (6 marca) 1913 r. W celu upamiętnienia trzechsetletniej rocznicy panowania dynastyi Romanowów wydany został, jak wiadomo, dnia 21 lutego st. st. r. b. Ukaz Najwyższy, zawierający w sobie różne łaski, ulgi i złagodzenia na rzecz poddanych rosyjskich, zarówno w dziedzinie prawno-politycznej, jak i gospodarczo-społecznej. Poniżej podajemy w dokładnem streszczeniu te rozdziały i paragrafy wspomnianego Ukazu, które albo bezpośrednio dotyczą potrzeb i interesów przemysłu, albo też pozostają z nimi w ścisłym, logicznym związku. Do takich należą: artykuły 4, 5 i 10 (lit. a) rozdziału XV-go, oraz art. 1, 3 i 4 rozdziału XVI-go tegoż Ukazu.

Rozdział XV, art. 4. Ulegają całkowitemu umorzeniu wszelkie zaległości, wynikłe z niezapłacenia w swoim czasie skarbowi zasadniczego podatku przemysłowego, jeżeli zaległości te istniały w dniu 1-ym stycznia st. st. r. b. i nie zostały uregulowane do chwili wydania Ukazu. Ulga nie obejmuje przedsiębiorstw, obowiązanych do składania sprawozdań publicznych, a w stosunku do przedsiębiorstw, wymienionych w art. 521 Ust. o podatkach bezpośrednich (Zbiór praw, tom V-ty, wydanie 1093 r.) dotyczy jedynie zaległości drobnych, które nie przekraczają rub. 50. Zaległości, przewyższające tę ostatnią normę, redukują się do 50 rubli każda.

Rozdział XV, art. 5. Darowane są: 1) wszelkiego rodzaju kary i grzywny, ściąganie których pozostaje w związku z niepunktualną zapłatą na rzecz skarbu podatków bezpośrednich Zbiór praw, tom V-ty, art. 1, wyd. 1903 r.); 2) kontrawencye, pieniężne do wysokości 600 rubli za przekroczenie przepisów o państwowym podatku przemysłowym (Zbiór praw, tom V-ty, art. 526—536); kary powyżej 600 rubli redukują się do tej ostatniej sumy; 3) kontrawencye za uchybienie przepisom, zawartym w ustawie stemplowej, przyczem bez względu na sumę uchybień pobrany być winien tylko normalny stempel, i 4) grzywny, przewidziane w artykułach 166 i 168 ustawy stemplowej.

Rozdział XV, art. 10 (lit. a). Ulegają umorzeniu, bez względu na wysokość sumy, datujące się z przed 21 lutego 1913 roku, należności od prywatnych przedsiębiorstw rektyfikacyjnych, destylujących spirytus na obstalunek skarbu, o ile wynikły z tego powodu, iż ilość strat na spirytusie przewyższyła normy, oznaczone w umowie. Odpowiedzialne w tym wypadku osoby mają zwrócić skarbowi jedynie poniesioną przezeń stratę, licząc ją po cenie przeciętnej wartości fabrykacyjnej, jeżeli dowiedzione nie będzie, że przekroczenie norm nastąpiło z winy z tychże osób.

Rozdział XVI, art. 1 i 3. Umarzają się: zarówno ujawnione do 1 stycznia st. st. 1913 r. zaległości w opłatach od kotłów parowych, jak również kary pieniężne do wysokości 600 rubli za popełnione do dnia 21 lutego st. st. 1913 r. uchybienie przepisom o umorzeniu opłat od tychże kotłów. Kary powyżej 600 rubli redukują się do tej ostatniej sumy.

Rodział XVI, art. 4. Podlegają umorzeniu przypadające od przedstawicieli przemysłu górniczego: a) grzywny za niepunktualne uiszczenie opłat skarbowych od placów, oddanych pod eksploatacyę minerałów i b) kary pieniężne za przekroczenie ustawy górniczej (Zbiór praw, tom VII, wyd. 1893 r.).

Do rozstrzygania wszelkiego rodzaju wątpliwości i sporów, jakie mogą powstać w życiu praktycznem na tle stosowania przepisów Ukazu z dnia 21 lutego (6 marca) r. b.), powołany został pierwszy departament Rządzącego Senatu (rozdział XXXI Ukazu), do którego też należy w odnośnych wypadkach kierować zażalenia i skargi.

Zwrot ceł. Komisya finansowa Dumy wypowiedziała się za przyjęciem z pewnemi poprawkami projektu prawa o zwrocie ceł i opłat probierczych przy wywozie wyrobów i o bezcłowym przywozie produktów zagranicznych dla wyrobu towarów na wywóz.

Brak nafty. Wynikiem dyskusyi w Dumie nad interpelacyą w sprawie syndykatu naftowego i drożyzny nafty (w dniu 18 kwietnia) było przyjęcie następującej formuły, zaproponowanej przez prawicę:

„Wysłuchawszy wyjaśnień Ministra handlu i przemysłu, uznając je za niewystarczające i wyrażając żal, że Rząd dotychczas nie przedsięwziął środków dla obniżenia cen opału, Duma uważa za niezbędne: 1) zbadanie działalności syndykatu naftowego, osób i instytucyi, będących w kontrakcie z syndykatem, na drodze sądowej; 2) powiększenie terenów naftonośnych skarbowych, dostępnych dla eksploatacyi; 3) zorganizowanie skarbowych poszukiwań i produkcyi ropy; 4) dowóz bez cła ropy i nafty zagranicznej; 5) zawieszenie premiów na wywóz ropy i nafty w postaci ulgowych taryf na drodze zakaukaskiej.

Przemysł fabryczny Austryi od roku 1902 do 1911. Wydany świeżo przez austryacką centralną Komisyę statystyczną zbiornik statystyczny za r. 1911 zawiera między innemi liczby i dane, dotyczące rozwoju przemysłu fabrycznego w Austryi w ostatnich 10 latach — od ostatniego spisu, dokonanego w r. 1992. Liczby te oparte są na sprawozdaniach inspektorów przemysłowych.

Produkcya i wywóz rud żelaznych do Szwecyi. Rząd szwedzki zawarł z Trafik-Aktiebolag — Grüngesberg nową umowę o podniesienie eksportu rud żelaznych do 31 milionów ton do roku 1932, podnosząc ilość wywożonych rud z roku na rok. Pod koniec okresu rocznie wywożonoby 6,420,000 t. Podniesienie eksportu motywowane jest tem, że podług nowszych obliczeń rudy są o wiele bogatsze, niż sądzono pierwotnie, (mianowicie 973 mil ton, a nie 530 mil. ton, jak przypuszczano).

Fabryka olejków eterycznych Heine i Sp. wypłaciła dywidendy 15%, wobec 12%, wypłaconych w roku ubiegym. Fabryka ta zamierza podnieść kapitał akcyjny o 600,000 marek, więc do wysokości 4,6 milj. marek, w celu rozszerzenia fabrykacyi.

Przemysł papierniczy w Niemczech w roku 1912. W roku ubiegłym zapotrzebowanie na papier było w Niemczech niezmiernie ożywione; wybory do parlamentu zapotrzebowanie to jeszcze spotęgowały. Pomimo to produkcya papieru znacznie wyprzedza zapotrzebowanie, albowiem w zbyt szybkiem tempie istniejące fabryki zakłady swe rozszerzają. Warunki przeto pracy fabryk papieru w roku ubiegłym nie były łatwe. Ciągle słychać skargi na odpływ gałganów z Niemiec za granicę, szczególniej do St. Zjedn. Ameryki Półn., na wysokie ceny za gałgany lub brak ich całkowity.

Sprawa zakupu drzewa przedstawiała się tak źle, że chyba gorzej być nie może. Kraje, które uważane były za olbrzymie szpichrze drzewa, szczególniej Szwecya i Norwegia, dziś zaczynają kupować drzewo w Rosyi. Gatunki drzewa, na które dawniej nie zwracano zupełnie uwagi, przerabiane są obecnie w olbrzymich ilościach na celulozę. Również i na rynku wewnętrznym drzewo staje się coraz droższem i coraz go mniej. Znaczne zapotrzebowanie drzewa, wzrost zapotrzebowania tego i wzrastające koszta dostawy drzewa powodują stały wzrost cen na drzewnik; fabrykant papieru nie może jednak wyższe ceny drzewa odbić sobie na cenie papieru, gdyż konkurencya zmusza go do trzymania się na pewnym poziomie, nie dającym zbyt dużych zysków. Również i ceny innych materyałów surowych, których sprzedaż znajduje się niemal wyłącznie w rękach pewnych zorganizowanych grup, podniosły się w r. 1912. Do artykułów tego rodzaju należy przedewszystkiem węgiel, ale także i siarka, glina, krzemian, farby i inne tym podobne towary.

Dążenia ku połączeniu się fabrykantów papieru różnych gatunków coprawda wzmogły się, lecz dotychczas znajdują się one raczej w stadyum powstawania i nie były w stanie osiągnąć swego celu. Rozwój techniki również nie był w stanie powetować wzrostu kosztów, jakie ponieść musiały papiernie. Zaznaczyć przytem należy, że pod koniec 1912 roku i na początku roku bież. gwałtowne dotychczas zapotrzebowanie na papier ustało, aczkolwiek trudno przypuścić, aby konsumcya papieru w tej mierze zmalała.

Dodatek oleju mineralnego do betonu. Między wieloma domieszkami, dodawanemi do zaprawy cementowej w celu otrzymania betonu nieprzemakalnego, na szczególną uwagę zasługują oleje mineralne, jak ropa, odpadki nafty itp. W Ameryce sposób ten znany jest od dawna i stosują go w wielu razach. Warunki, jakim powinien odpowiadać olej mineralny, dodawany do zaprawy cementowej, podług Engineering Record, są następujące:

1) ciężar właściwy przy 25° C od 9,93 do 0.94;

2) pozostałość przy rozpuszczaniu w siarczku węgla nie powinna być większa nad 0,1%;

3) zawartość ciał smolistych powinna wynosić 1,5 do 2,5%.

Do zaprawy zwykłej wystarcza dodatek oleju mineralnego wynoszący 5% wagi cementu. Olej należy dodawać dopiero po dokładnem pomieszaniu cementu z piaskiem i wodą. Przy ręcznem zarabianiu betonu, w razie, gdy piasek i żwir lub szaber dodaje się oddzielnie, miesza się najpierw piasek z cementem na sucho, następnie dodaje się odpowiednią ilość wody, w końcu oleju. Tak przygotowaną zaprawę zarabia się ze żwirem lub szabrem lub używa się wprost do wyprawy.

Przy użyciu betoniarki można dodawać do zaprawy cementowej olej i żwir naprzemian.

W dobrze przemieszanym betonie olej bezwarunkowo nie powinien być widoczny.

WIADOMOŚCI BIEŻĄCE.

Fabrykę zapałek w Częstochowie znajdującą się przy ulicy Ogrodowej, nawiedził groźny ogień. Spaliła się część fabryki. Szkodę obliczają na 150 tys. rb. Fabrykę spaloną założyli w r. 1881 Gehlig i Huch. W r. 1910 nabyło ją Tow. akc. „Sachs i Piesch". W styczniu r. 1913 fabryka przeszła na własność W. A Łapszyna. Zatrudniała ona 300 osób, przeważnie kobiet i wyrabiała dziennie 350 000 pudełek. Na miejsce pogorzeli zjechał główny akcyonaryusz. p. Ignacy Sachs i polecił odbudować fabrykę ze zgliszcz jak najśpieszniej.

Organizacyjne zebranie Tow. akc. fabryki cementu „Wiek" w Zawierciu odbyło się 8 lipca w Łodzi. Po skonstatowaniu, że kapitał akcyjny r. b. 1 500 000 jest w całości pokryty, przystąpiono do wyborów. Na członków zarządu powołani zostali pp.: Maurycy Hertz i Karol Hertz, na zastępców pp.: Maurycy Poznański (młodszy) i B. Oppenheim. Do komisyi rewizyjnej pp.: Filip Cohn z Warszawy, adw. Józef Kohn, dyrektor Maksymilian Wilczyński Kaufman i Krawczyk.

Produkcya cynku w Królestwie Polskiem. Rada zjazdów górniczych Zagłębia Dąbrowskiego podaje dane o produkcyi cynku i popiołu cynkowego w Królestwie Polskiem. Cynku wytopiono w r. 1911 606 131 pudów, a w r. 1912 1 328 329 pudów, czyli o 722 198 pudów więcej, co stanowi wzrost o 119%. Produkcya popiołu cynkowego podniosła się w tym samym czasie o 3 054 820 pudów, czyli o 311%. Całą ilość rudy dostarczyły kopalnie „Bolesław" i „Ulisses".

Projekt prawa o najmie pracowników przemysłowo-handlowych. 4 maja r. b. został rozesłany członkom Rady Państwa referat specyalnej komisyi, która rozpatrywała projekt prawa o najmie pracowników przemysłowo-handlowych.

Specyalna komisya poczyniła w tym projekcie szereg zmian i proponuje zwrócić go Dumie Państwowej.

Zasadnicze zmiany poczynione przez komisyę w niniejszym projekcie sprowadzają się do następujących:

Projekt Dumy Państwowej przyznawał kobietom, które przesłużyły w przedsiębiorstwie więcej niż 6 miesięcy, 6-cio tygodniowy urlop z pensyą w czasie ciąży: 2 tygodnie przed porodem i 4 po nim. Termin ten, według zdania większości komisyi, jest zbyt długi, ponieważ kobiety w przedsiębiorstwach handlowych, składach i kantorach fizycznie pracują znacznie lżej niż robotnice fabryczne. Wobec tego komisya uznała za stosowne zredukować ten urlop z 6 tygodni na 4.

Następnie, projekt Dumy ustanawiał przepis o obowiązkowem wzajemnem uwiadomieniu stron na pewien czas przed terminem umowy co do dalszej jej mocy. Termin takiego uwiadomienia był określony w zależności od czasu, na jaki zawarta była umowa i wynosił od 1 do 4 tygodni. W razie braku podobnego zawiadomienia umowa uważała się za wznowioną.

Komisya wypowiedziały się za wykreśleniem tego artykułu z projektu.

W związku z tem został wykreślony i artykuł, wkładający na właściciela przedsiębiorstwa obowiązek, w razie wymówienia posady pracującemu, dawania mu urlopu, aby mógł wyszukać sobie inną.

Od siebie komisya dopełniła rzeczony projekt Dumy artykułem, na którego zasadzie umowa uważa się za zerwaną w razie obrazy ze strony pracującego członków rodziny pracodawcy, a także w razie samowolnego wydalenia się z interesu na przeciąg czasu więcej niż 3 dni z rzędu, lub w ogólnej sumie więcej niż 6 dni w ciągu 6 miesięcy. Nadto pracownik traci prawo do wynagrodzenia za czas swej nieobecności, chociażby ona trwała i mniej, niż wyżej wymieniona ilość dni.

Zmienione są także i te artykuły projektu, które dotyczą najmu małoletnich pracowników. Postanowiono, że zakaz najmu dzieci w wieku niżej 12 lat nie dotyczy tych, które skończyły jednoklasowe szkoły początkowe.

Likwidacya fabryk chemicznych w Niemczech. Ponownie podlega likwidacyi fabryka „Nitritfabrik" w Cöpenick. Likwiduje się fabryka chemiczna „Unitas" w Neuwied.

Redaktor i wydawca Dr. Stanisław Weil. Druk A. Thiella, Grzybowska 43.